

## METHOD OF CRYSTALLIZING POLYETHYLENE NAPHTHALATE PREPOLYMERS AND CONVERTING SAID CRYSTALLINE PREPOLYMERS INTO SOLID STATE

**Publication number:** RU2201943

**Publication date:** 2003-04-10

**Inventor:** DAKH BEN (US)

**Applicant:** EHND G POLIMERI ITALIJA S P A (IT)

**Classification:**












**- international:** *B29B13/02; C08G63/185; C08G63/80; C08G63/88; B29B13/00; C08G63/00; (IPC1-7): C08G63/88; C08G63/185*

**- European:** C08G63/80; C08G63/88

**Application number:** RU19990111315 19971029

**Priority number(s):** US19960740547 19961030; US19970832411 19970402

**Also published as:**

 WO9818847 (A1)  
 EP0937117 (A1)  
 EP0937117 (A0)  
 CN1235620 (A)  
 BR9712591 (A)  
 EP0937117 (B1)  
 TR9900954T (T2)  
 ES2189988T (T3)  
 CZ293373 (B6)  
 CA2269218 (C)  
 AU723786B (B2)

less <<

**Report a data error here**

### Abstract of RU2201943

**FIELD:** polymer production. **SUBSTANCE:** amorphous prepolymer of polyethylene naphthalate or its copolymer with polyethylene terephthalate containing volatile components is crystallized by heating prepolymer granules or cuttings to temperature lying between temperature by 20 C higher vitrification temperature and temperature by 10 C below melting point at stirring and superatmospheric pressure equal to at least vapor pressure of volatile components until crystalline prepolymer of homo- or copolymer is obtained. High-molecular polyethylene naphthalate homo- or copolymers with intrinsic viscosity at least 0.5 dl/g are prepared by polymerization of corresponding crystalline prepolymers under conditions required for conversion into solid state at temperature from 50 C to temperature by 1 C below prepolymer softening temperature during period of time sufficient to form high-molecular homo- or copolymer. **EFFECT:** enabled crystallization of prepolymer at positive pressure thereby avoiding deformation of prepolymer granules upon crystallization. 10 cl, 2 tbl, 4 ex

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 201 943** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 08 G 63/88, 63/185**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 99111315/04, 29.10.1997  
(24) Дата начала действия патента: 29.10.1997  
(30) Приоритет: 30.10.1996 US 08/740,547  
02.04.1997 US 08/832411  
(46) Дата публикации: 10.04.2003  
(56) Ссылки: EP 419400 A2, 27.08.1991. US 5449701 A, 12.09.1995. US 4644049 A, 17.02.1997.  
Энциклопедия полимеров, Москва, Советская энциклопедия, 1977, т.3, с.583.  
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 31.05.1999  
(86) Заявка РСТ:  
EP 97/06043 (29.10.1997)  
(87) Публикация РСТ:  
WO 98/18847 (07.05.1998)  
(98) Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Н.Г. Лебедевой, рег.№ 0112

(71) Заявитель:  
М ЭНД Г ПОЛИМЕРИ ИТАЛИЯ С.П.А. (IT)  
(72) Изобретатель: ДАХ Бен (US)  
(73) Патентообладатель:  
М ЭНД Г ПОЛИМЕРИ ИТАЛИЯ С.П.А. (IT)  
(74) Патентный поверенный:  
Лебедева Наталья Георгиевна

### (54) СПОСОБ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОРПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕННАФТАЛАТА И ПЕРЕВОД ЭТИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРПОЛИМЕРОВ В ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ

(57)  
Изобретение относится к кристаллизации форполимеров гомополимеров полиэтиленнафталата и их сополимеров и переводу их в твердое состояние. Способ кристаллизации аморфного форполимера гомополимера полиэтиленнафталата или его сополимера с полиэтилентерефталатом, содержащего летучие компоненты, заключается в нагревании гранул или стружек упомянутого форполимера при температуре, находящейся в пределах от 20 °С выше температуры стеклования до 10 °С ниже температуры плавления, при перемешивании и давлении выше атмосферного, равном по крайней мере давлению пара упомянутых летучих компонентов, до получения кристаллического форполимера гомополимера или сополимера.

Высокомолекулярные гомополимеры или сополимеры полиэтиленнафталата с характеристической вязкостью по крайней мере 0,5 дл/г получают полимеризацией полученных кристаллических форполимеров в условиях перевода в твердое состояние при температуре от 50°C до температуры на 1°C ниже температуры слипания форполимера, в течение времени, достаточного для получения высокомолекулярного гомополимера или сополимера. Изобретение позволяет кристаллизовать форполимер полиэтиленнафталата и его сополимера с полиэтилентерефталатом при положительном давлении, составляющем или превышающем давление паров летучих компонентов, содержащихся в форполимере, за счет чего удается избежать деформации гранул форполимера во время кристаллизации. 2 с. и 8 з.п. ф-лы, 2 табл.



RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 201 943** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 08 G 63/88, 63/185**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99111315/04 , 29.10.1997  
(24) Effective date for property rights: 29.10.1997  
(30) Priority: 30.10.1996 US 08/740,547  
02.04.1997 US 08/832411  
(46) Date of publication: 10.04.2003  
(85) Commencement of national phase: 31.05.1999  
(86) PCT application:  
EP 97/06043 (29.10.1997)  
(87) PCT publication:  
WO 98/18847 (07.05.1998)  
(98) Mail address:  
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat pov. N.G. Lebedevoj, reg.№ 0112

(71) Applicant:  
M EhND G POLIMERI ITALIJa S.P.A. (IT)  
(72) Inventor: DAKh Ben (US)  
(73) Proprietor:  
M EhND G POLIMERI ITALIJa S.P.A. (IT)  
(74) Representative:  
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **METHOD OF CRYSTALLIZING POLYETHYLENE NAPHTHALATE PREPOLYMERS AND CONVERTING SAID CRYSTALLINE PREPOLYMERS INTO SOLID STATE**

(57) Abstract:

FIELD: polymer production. SUBSTANCE: amorphous prepolymer of polyethylene naphthalate or its copolymer with polyethylene terephthalate containing volatile components is crystallized by heating prepolymer granules or cuttings to temperature lying between temperature by 20 C higher vitrification temperature and temperature by 10 C below melting point at stirring and superatmospheric pressure equal to at least vapor pressure of volatile components until crystalline prepolymer of homo- or copolymer is obtained.

High-molecular polyethylene naphthalate homo- or copolymers with intrinsic viscosity at least 0.5 dl/g are prepared by polymerization of corresponding crystalline prepolymers under conditions required for conversion into solid state at temperature from 50 C to temperature by 1 C below prepolymer softening temperature during period of time sufficient to form high-molecular homo- or copolymer. EFFECT: enabled crystallization of prepolymer at positive pressure thereby avoiding deformation of prepolymer granules upon crystallization. 10 cl, 2 tbl, 4 ex

RU 2 201 943 C2

RU 2 201 943 C2

Изобретение относится к получению полимеров полиэтиленнафталата и их сополимеров. Настоящее изобретение имеет отношение к кристаллизации форполимеров полиэтиленнафталата и к переводу этих кристаллизованных форполимеров полиэтиленнафталата в твердое состояние.

Сложные полиэфир более высокой молекулярной массы обычно получают из более низкомолекулярных сложных полиэфиров того же состава путем полимеризации в твердой фазе. Более низкомолекулярные сложные полиэфир, используемые в подобных полимеризациях в твердой фазе, как правило, получают в результате обычных реакций полимеризации в расплаве. Иногда их называют форполимерами. Полимеризацию форполимеров в твердой фазе обычно считают более выгодной в том, что во время фазы полимеризации исключается работа с высокомолекулярными расплавленными полимерами ультравысокой вязкости. Кроме этого, в значительной степени удается избежать термической деструкции в течение твердофазной части полимеризации форполимеров.

Форполимеры сложных полиэфиров более низкой молекулярной массы, используемые при полимеризациях в твердой фазе, обычно находятся в форме гранул или стружек. Такие гранулы могут существенно различаться в размере; однако, как правило, чем меньше размер гранул форполимера сложного полиэфира, тем быстрее пройдет полимеризация в твердой фазе. Очень высоких скоростей полимеризации в твердой фазе можно достичь при использовании форполимеров сложного полиэфира, находящихся в форме пористых пиллюль, как описано в Патенте США 4755587 Rinehart.

Большинство термопластических сложных полиэфиров, включая полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полиэтиленнафталат (ПЭН), практически полностью аморфны по природе. Такие аморфные полимеры сложных полиэфиров, получаемые путем полимеризации в расплаве, обычно переводят из аморфного состояния в кристаллическое состояние до полимеризации в твердой фазе для того, чтобы повысить их температуру слипания. Это делается для предотвращения слипания гранул или стружек форполимера сложного полиэфира в твердую массу во время полимеризации в твердой фазе.

При нагревании аморфного сложного полиэфира от температуры окружающей среды до температуры, превышающей температуру его стеклования ( $T_g$ ), он становится мягким и липким прежде, чем начнет кристаллизоваться. Температура слипания аморфного сложного полиэфира обычно превышает его  $T_g$  приблизительно на 20°C. Скорость кристаллизации сложного полиэфира не будет достаточно высокой для того, чтобы быть практически полезной до тех пор, пока его температура не поднимется дальше приблизительно на 30°C выше температуры его слипания. Для достижения максимума скорости кристаллизации температуру сложного полиэфира необходимо поднять даже выше. Например,  $T_g$  ПЭТ составляет 74 °C, а температура слипания - около 95 °C. Скорость кристаллизации ПЭТ довольно низка, пока

температуру не поднимут выше 125°C, а на практике, ПЭТ обычно кристаллизуют при температурах от 150 до 190°C.

В процессе кристаллизации сложный полиэфир проходит стадию слипания. Это происходит в течение промежутка времени между превышением температурой сложного полиэфира температуры слипания и временем, когда сложный полиэфир становится полностью кристаллическим. Поэтому большинство кристаллизаторов промышленного масштаба для непрерывной кристаллизации сложных полиэфиров должны обеспечивать энергичное перемешивание для того, чтобы предотвратить агломерацию или комкование гранул сложного полиэфира. Широко использовались два типа непрерывных кристаллизаторов, а именно резервуар с перемешиванием и кипящие слои.

У McAlister и др. Патент США 5290913 описан улучшенный способ кристаллизации ПЭТ в виде мелких частиц при помещении их в жидкую баню, перемешивании этой бани с использованием горячих газов, таких как пар, при одновременном повышении температуры частиц до уровня, при котором происходит кристаллизация. Несмотря на то, что пар, используемый для нагрева воды, может находиться при давлении, превышающем атмосферное, действительную кристаллизацию ПЭТ осуществляют в резервуаре, не предназначенном для сверхатмосферных давлений.

У Kimball и др. Патент США 5532335 раскрыт способ термической обработки гранул сложного полиэфира. По этому способу гранулы вводят в обрабатывающую установку вместе с жидкой средой. Температуру повышают до температуры чуть ниже температуры слипания сложного полиэфира. При этом повышается степень кристаллизации. Данное раскрытие является общим для всех сложных полиэфиров, таких как ПЭТ или ПЭИ, и не противостоит проблеме кристаллизации форполимера ПЭН с содержащимися в нем летучими веществами, которые необходимо рассмотреть для ПЭН, где они не должны рассматриваться для ПЭТ или ПЭИ.

ПЭН представляет собой сравнительно новый и необычный сложный полиэфир с многообещающими свойствами для использования в волокнах и упаковках. ПЭТ и ПЭН ведут себя по-разному во время кристаллизации, что является результатом их различных физических и химических свойств.  $T_g$  ПЭН составляет около 120 °C, а кристаллическая температура плавления ( $T_{пл}$ ) составляет около 270 °C. Пик его кристаллизации проявляется между 180 и 220 °C. Его температура слипания составляет от около 140 до 150°C, когда он находится в аморфном состоянии. Исходя из обыкновенного здравого смысла, наилучший интервал температуры кристаллизации для ПЭН составляет от 180 до 220°C.

Ранее в процессе непрерывной кристаллизации находящихся в виде макрочастиц сложных полиэфиров, в частности ПЭТ, гранулы сложного полиэфира безо всякой предварительной обработки при комнатной температуре непосредственно загружали в кристаллизатор, в котором

теплопроводящая среда (например, горячий воздух, горячий азот, или косвенный контакт с горячим маслом) поддерживала подходящую температуру кристаллизации. В соответствующих рабочих условиях гранулы сложного полиэфира могут быть закристаллизованы без комкования или агломерации.

Однако когда гранулы ПЭН подвергают действию требуемых условий кристаллизации, гранулы подвергаются внезапному и быстрому расширению, как только их нагревают до температуры, близкой к температуре их кристаллизации. Это приводит к вздутию поверхностного слоя большинства гранул, которые становятся очень липкими и, в течение секунд, плотно агломерируют в большие комки, несмотря на энергичное перемешивание. Это означает, что общепринятый промышленный способ кристаллизации, используемый для ПЭТ, не годится для промышленной кристаллизации ПЭН.

У Duh в Патенте США 4963644, выданном в октябре 1990, форполимер полиэтиленнафталата обрабатывают для потери летучести при температуре от 80 до 140°C до кристаллизации для удаления из форполимера летучих компонентов. Это позволяет избежать неожиданного испарения содержащихся в гранулах летучих компонентов при кристаллизации, предотвращая, таким образом, деформацию или вздутие образующихся гранул форполимера. Такая деформация, если она происходит, напоминает образование гранулами "попкорна" и фактически уничтожает способность твердого установления этих гранул в более высокомолекулярные полимеры, полезные в качестве смол для пленок или упаковочных материалов.

Настоящее изобретение здесь состоит в открытии того, что гранулы ПЭН можно кристаллизовать при положительном давлении, по крайней мере составляющем или превышающем давление пара летучих компонентов, содержащихся в гранулах ПЭН, благодаря чему удается избежать деформации гранул ПЭН во время кристаллизации.

Смолы полиэтиленнафталата желательной молекулярной массы можно получить из расплавленных полимеров, называемых здесь форполимерами, при кристаллизации прежде всего полученного в расплаве форполимера, а затем при установлении этого кристаллизованного форполимера в твердом состоянии в условиях повышенной температуры в течение промежутка времени, достаточного для достижения желательной молекулярной массы. Однако расплавленный форполимер адсорбирует влагу во время гранулирования и из воздуха в обычных условиях. Содержащаяся в форполимере влага или вода составляет основной летучий компонент, который необходимо учитывать при нагревании гранул во время кристаллизации.

Настоящее изобретение, описанное и заявленное здесь, включает в себя кристаллизацию форполимера при давлениях, превышающих атмосферное, где давление во время кристаллизации по крайней мере равно или превышает давление пара летучих

компонентов, содержащихся в форполимере ПЭН. Давление во время кристаллизации положительно (относительно атмосферного давления). Величина необходимого давления должна равняться давлению, которое высвобождалось бы в случае, если бы форполимер нагревали в вакууме или при атмосферном давлении без предварительного удаления летучих веществ из форполимера. В соответствии с настоящим изобретением форполимер можно кристаллизовать без или с частичным удалением летучих веществ и без внезапного расширения содержащейся в форполимере быстроиспаряющейся воды, которая деформирует гранулы перед высушиванием и переводом в твердое состояние или перед другими стадиями обработки кристаллизованного полимера.

При этом кристаллизация происходит при давлении, по крайней мере равном или превышающем давление пара летучих компонентов, содержащихся в форполимере ПЭН. Точное необходимое эмпирическое давление будет различаться в зависимости от содержания летучих веществ в форполимере. Если содержание влаги или летучих веществ меньше, чем около 0,06% воды, заметной или явной деформации форполимера не произойдет, даже если форполимер кристаллизуют в условиях атмосферного давления. Однако при повышении содержания воды необходимо соответственно повысить для того, чтобы избежать деформации форполимера. Как только содержание воды в гранулах достигнет равновесия с содержанием воды в воздухе, давление кристаллизации достигнет максимума, необходимого для избежания деформации гранулы форполимера. Положительное давление может достигать величины абсолютного давления 480 кПа во избежание деформации гранул, но обычно для того, чтобы избежать деформации гранул, достаточно величины давления между абсолютным давлением 70 кПа и абсолютным давлением 275 кПа. При этом понятно, что измерение величины абсолютного давления 0 кПа равно одной атмосфере или приблизительно 100 кПа на уровне моря.

Форполимер полиэтиленнафталата (ПЭН), используемый в соответствии с настоящим изобретением, обычно получают по стандартным методам полимеризации в расплаве. В результате такой полимеризации в расплаве образуется ПЭН, который по существу имеет полностью аморфную природу, хотя он может содержать небольшие области кристалличности. ПЭН обычно получают при полимеризации в расплаве с использованием в качестве мономеров этиленгликоля и нафталатдикарбоновой кислоты, такой как 2,6-нафталиндикарбоновая кислота. Однако возможно также получить форполимер ПЭН при полимеризации этиленгликоля и сложного эфира 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты. Кроме этого, предполагается, что для модификации ПЭН можно использовать другие диолы и дикислоты.

Начальная стартовая характеристическая вязкость (ХВ) форполимера ПЭН, используемого в соответствии с настоящим изобретением, обычно составляет по крайней мере около 0,2 дл/г при измерении в системе

растворителей фенол: тетрагидроэтан 60: 40 при температуре 30°C. Более предпочтительно, чтобы начальная, или стартовая ХВ аморфного форполимера ПЭН составляла от около 0,3 до около 0,7 дл/г. Более предпочтительно, чтобы начальная ХВ аморфного форполимера ПЭН составляла от около 0,4 до около 0,5 дл/г.

Кристаллизацию форполимера осуществляют как непрерывный процесс или как порционную переработку материала в резервуарах, называемых иногда сушильными барабанами. Предпочтительным процессом является непрерывный процесс, в котором кристаллизацию проводят в кипящем слое или в резервуаре с перемешиванием. Необходимо, чтобы уровень перемешивания был достаточен для того, чтобы избежать прилипания гранул друг к другу.

Давление в зоне кристаллизации должно быть равно или превышать давление пара летучих веществ, находящихся внутри гранулы форполимера. Хотя представляющими интерес летучими компонентами здесь в основном называют содержащуюся воду, также предполагается, что небольшие количества других химических веществ, таких как ацетальдегид и этиленгликоль, могут повысить содержание летучих веществ.

Давление в зоне кристаллизации можно обеспечить за счет газообразной среды, которая может содержать воздух, азот или их смеси. Любые присутствующие газы должны быть неореакционно-способными по отношению к форполимеру до такой степени, чтобы не оказывать вредного воздействия на конечный полимер. Примерами предпочтительных газов являются воздух, азот, аргон, гелий и т. п. Перед вводом в зону кристаллизации эти газы можно нагреть. Используемое для кристаллизации оборудование должно быть рассчитано на любое положительное давление, ожидаемое от содержания летучих веществ в форполимере ПЭН.

Давление в зоне кристаллизации можно также обеспечить за счет присутствия жидкости или смесей жидкостей. Некоторые жидкости или смеси жидкостей обеспечивают достаточно высокое давление пара при желательной температуре выше  $T_g$ , так что они обеспечивают во время кристаллизации давление, по крайней мере равное или превышающее давление пара летучих компонентов, содержащихся в форполимере ПЭН. В случае, если давление пара жидкости или смеси жидкостей недостаточно для обеспечения этого положительного давления во время кристаллизации, его можно повысить за счет введения газа, такого как перечисленные выше.

Естественно, жидкость или смеси жидкости не должны взаимодействовать с форполимером ПЭН и не слишком разрушать полимер в течение кристаллизации. Из экономических соображений также желательно, чтобы эта используемая жидкость или жидкости были относительно недороги и легкоотделяемы от полимера после кристаллизации при высушивании или при промывании относительно низкокипящей жидкостью.

Одним из классов жидкостей, пригодных к использованию, являются жидкости, давление

пара которых при температуре размягчения форполимера ПЭН может быть недостаточно для предупреждения расширения гранулы форполимера. При использовании этого класса жидкостей в резервуаре кристаллизации может быть нагнетено давление с использованием воздуха или азота для того, чтобы предотвратить быстрое расширение полимера во время кристаллизации. Примерами этого класса жидкостей являются этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), пропандиол (ПДО) и бутандиол (БД). Из этих жидкостей ЭГ является предпочтительной жидкостью, так как он наименее дорогостоящий и, если даже ЭГ и прореагирует с форполимером ПЭН, структура полимера останется неизменной.

Вторым классом жидкостей, которые можно использовать в данном процессе, являются жидкости, давление пара которых при температуре размягчения форполимера ПЭН достаточно велико для того, чтобы предотвратить расширение полимера без повышения давления в резервуаре или на стадии кристаллизации. Примерами таких жидкостей служит вода и смеси воды и этиленгликоля. И если та или иная жидкость и прореагирует с форполимером ПЭН, его структура останется неизменной. Прочие жидкости, такие как спирты, или другие гликоли с более длинной цепью также могут быть использованы как жидкости сами по себе или как смеси жидкостей.

Температура форполимера во время кристаллизации находится в интервале от около 20°C выше  $T_g$  (температуры стеклования) до 10°C ниже  $T_{пл}$  (температуры плавления) форполимера.

Если это выгодно, форполимер можно частично обработать для потери летучести путем нагревания при температуре от 80 до 140°C для того, чтобы удалить некоторые летучие вещества из форполимера до применяемой здесь кристаллизации при положительном давлении. При частичном удалении из форполимера этих летучих веществ для предотвращения оставшихся летучих веществ от расширения во время кристаллизации и, таким образом, от деформирования гранул, потребуется сравнительно низкое положительное давление.

Промежуток времени, необходимый для стадии кристаллизации, зависит от используемых температур. Естественно, при более высоких температурах для достижения необходимых степеней кристаллизации потребуются меньшие промежутки времени. Например, при температуре 150°C время, необходимое для кристаллизации, составляет от около 30 мин до часа. При температуре 200 °C для кристаллизации требуется лишь около нескольких минут. Оптимальный промежуток времени, необходимый для кристаллизации, будет также до некоторой степени зависеть от используемого оборудования и от формы гранул или стружек. Обычно время, необходимое для кристаллизации в непрерывном процессе, находится в пределах от 5 до 30 мин, а обычно в интервале от около 7 до около 20 мин.

Полимер или форполимер может представлять собой гомополимер ПЭН или

сополимер ПЭН. Сополимеры можно получить в результате замены при производстве форполимера части предшествующей нафталиндикарбоновой кислоты или диметилнафталата другими дикарбоновыми кислотами, такими как терефталевая кислота и изофталевая кислота. Предпочтительно, чтобы сополимер ПЭН являлся сополимером ПЭН и полиэтилентерефталата (ПЭТ). Процентное соотношение ПЭН и ПЭТ в сополимере может меняться, но обычно находится в интервале от 98% ПЭН к 2% ПЭТ до 2% ПЭН к 98% ПЭТ из расчета на мольные% повторяющихся звеньев. Хотя любое из этих процентных соотношений находится в рамках данного изобретения, предпочтительно, чтобы содержание ПЭН в сополимере превышало 80%, а наиболее предпочтительно, чтобы содержание ПЭН составляло больше 90%.

После кристаллизации форполимера ПЭН его можно высушить и полимеризовать в твердой фазе в порционном или непрерывном процессах. Подходящие температуры кристаллизации в твердой фазе могут изменяться от температуры, едва превышающей начальную температуру реакции полимеризации, вплоть до температуры, находящейся в пределах нескольких градусов от температуры слипания форполимера ПЭН, которая значительно ниже его температуры плавления.

Используемая температура полимеризации в твердой фазе составляет обычно от около 1 до около 50°C ниже температуры слипания кристаллизованного форполимера ПЭН. Оптимальная температура твердофазной реакции будет до некоторой степени различаться для форполимеров с различными составами. Как правило, оптимальная температура полимеризации в твердой фазе для гомополимера форполимера ПЭН составит от около 5 до около 20°C ниже его температуры слипания. Например, при полимеризации в твердой фазе кристаллического ПЭН используемая температура обычно находится в интервале от около 210 до около 265°C. В большинстве случаев форполимер ПЭН полимеризуют при температуре от около 240 до около 260°C.

В процессе полимеризации в твердой фазе форполимера ПЭН его температура слипания повышается. Так, температура полимеризации в твердой фазе может постепенно повышаться в ходе этой полимеризации. Например, в Патенте США 3718621 описана подобная технология при полимеризации в твердой фазе форполимера ПЭТ.

Полимеризацию в твердой фазе проводят в присутствии потока инертного газа или в вакууме. Обычно в условиях непрерывного процесса полимеризацию в твердой фазе проводят в присутствии потока инертного газа. Чрезвычайно желательно, чтобы инертный газ равномерно протекал через зону полимеризации в твердой фазе, заполненную полимеризуемым кристаллизованным форполимером сложного полиэфира. Для того, чтобы помочь убедиться в том, что инертный газ протекает через зону полимеризации в твердой фазе гомогенно, или равномерно, не обходя в ней некоторых

участков, как правило, используют устройство для дисперсии инертного газа. Так, хороший полимеризационный реактор устроен таким образом, что инертный газ гомогенно протекает через находящийся в нем форполимер сложного полиэфира. Следует отметить, что на самом деле инертный газ обтекает гранулы или стружки по мере своего протекания по зоне полимеризации в твердой фазе.

Некоторые из инертных газов, подходящих для использования в процессе полимеризации в твердой фазе настоящего изобретения, включают в себя азот, двуокись углерода, гелий, аргон, неон, криптон, ксенон и некоторые промышленные отходящие газы. Кроме того, можно использовать различные комбинации и смеси разных инертных газов. В большинстве случаев в качестве инертного газа будет использован азот. В непрерывном процессе массовое соотношение потока форполимера ПЭН и газообразного азота будет находиться в интервале от около 1:0,25 до около 1:1.

Реактор для непрерывной полимеризации в твердой фазе может содержать жидкий слой, или подвижный слой. В большинстве случаев предпочтительно использовать цилиндрический реактор полимеризации, в котором форполимер ПЭН перемещается через реактор в течение желаемого времени пребывания. Подобные цилиндрические реакторы имеют в значительной степени постоянное поперечное сечение и достаточную высоту для того, чтобы позволить форполимеру ПЭН перемещаться под действием силы тяжести от верха ко дну реактора в течение желаемого времени пребывания. Другими словами, форполимер ПЭН движется от верха ко дну такого полимеризационного реактора в частично запруженном состоянии. Скорость перемещения по такому реактору можно контролировать при регулировании спуска на дне реактора. Как правило, предпочитают, чтобы инертный газ тек противотоком (по восходящей) через реактор со скоростью, значительно меньшей точки турбулентности, таким образом, чтобы гранулы или стружки форполимера ПЭН не были псевдооживлены (оставались в контакте друг с другом). Гранулы или стружки форполимера ПЭН остаются в основном в той же физической форме в течение процесса полимеризации в твердой фазе.

Форполимер ПЭН будет полимеризован в твердой фазе в течение времени, достаточного для увеличения его молекулярного веса, или ХВ, до молекулярного веса желаемой высокомолекулярной ПЭН смолы. Желательно, чтобы ХВ полученной высокомолекулярной ПЭН смолы составляла по крайней мере 0,5 дл/г. В большинстве случаев ХВ высокомолекулярной смолы составит по крайней мере около 0,65 дл/г, а для некоторых применений предпочтительно составит по крайней мере около 0,8 дл/г. Необходимое время полимеризации обычно находится в интервале от около 1 до около 36 ч, а в большинстве случаев находится в интервале от 6 до 24 ч.

Настоящее изобретение иллюстрировано следующими примерами, которые приведены только в целях иллюстрации и не должны

рассматриваться как ограничение области данного изобретения, или как способ, по которому оно должно быть реализовано. Все части и процентные соотношения приведены по весу, если специально не указано иное.

#### ПРИМЕР 1.

В следующих примерах использовали резервуар для кристаллизации. Он был изготовлен из трубы из нержавеющей стали 12 мм (сортамент) 40, длиной 250 мм, с наружным диаметром в 21 мм и внутренним диаметром в 15,8 мм. Кристаллизатор снабдили термопарой, газовым манометром и игольчатым клапаном. Вершина термопары протянулась приблизительно на 25 мм выше дна резервуара для того, чтобы соприкасаться с образцом полимера во время экспериментального запуска. Клапан использовали для нагнетания и снятия давления в резервуаре и обеспечения контроля давления в резервуаре. Все экспериментальные значения регистрировали в масштабе кПа абс., так что масштаб 0 кПа абс. равнялся 1 атмосфере. Когда бы ни пробовали провести атмосферную кристаллизацию, во время кристаллизации клапан был оставлен открытым. Когда потребовалось давление, превышающее 0 кПа абс., в кристаллизаторе перед началом кристаллизации с помощью сжатого воздуха было нагнетено давление. Поскольку, благодаря повышению температуры, давление в кристаллизаторе повысилось, газ или пар был удален из резервуара путем регулировки клапана для получения желаемого и описанного давления.

В экспериментах, суммированных в табл. 1, использовали два форполимера полиэтиленнафталата. Полимер А представлял собой гомополимер ПЭН с ХВ, равной 0,475 дл/г, ДСК температурой плавления  $T_{пл}$  270 °С, температурой стеклования  $T_g$  120 °С, размером гранулы 2,00 г/100, содержанием влаги 0,538% и содержанием ацетальдегида в размере 83 частей на миллион. Полимер Б представлял собой сополимер 95% ПЭН/5% ПЭТ из расчета на мольные % повторяющихся звеньев. Он имел ХВ 0,453 дл/г,  $T_{пл}$  262 °С,  $T_g$  118 °С, размер гранулы 2,01 г/100, содержание влаги, 0,470% и содержание ацетальдегида в размере 75 частей на миллион. Для обоих тестируемых полимеров ХВ измеряли в растворителе 60/40 фенол/тетрахлорэтан при 30 °С.

В запусках с 1-21 кристаллизацию проводили в присутствии воздуха. В кристаллизатор загрузили пять (5) г соответствующего полимера и нагнетали давление в случае, когда при запуске требовалось давление, превышающее 0 кПа абс. Кристаллизатор погрузили в термостатированную баню с диэтиленгликолем (ДЭГ) и регулировали температуру по желанию и как показано в табл. 1. Время, за которое температура полимера/воздуха достигала в пределах 1 °С целевой температуры кристаллизации, считали нулевым временем. Кристаллизации дали возможность протекать в течение желаемого периода времени кристаллизации. Время нагрева для достижения температуры кристаллизации составляло около 8 мин. Кристаллизатор вынули из ДЭГ бани и сразу

же закалили в холодной воде для прекращения кристаллизации. Резервуар открыли и провели пробу плотности кристаллизованного полимера на колонке для измерения плотности и описали, как изложено в табл. 1. Кроме того, в табл. 1 представлены условия кристаллизации и внешний вид гранул.

Плотность можно использовать для оценки степени кристалличности сложного полиэфира при условии, что в массе полимера не содержится пустот. Так, соотношение между степенью кристалличности ПЭН и его плотностью можно определить по следующему уравнению:

Фракционная кристалличность =  $(\rho_o - \rho_a) / (\rho_k - \rho_a)$ , где  $\rho_o$  = плотности тестового образца (г/см<sup>3</sup>), а  $\rho_a$  = плотности аморфного образца ПЭН = 1,328 г/см<sup>3</sup>, а  $\rho_k$  = плотности кристалла ПЭН = 1,407 г/см<sup>3</sup>. Однако при значительном расширении полимера зависимость по уравнению (1) больше не выполняется. Поэтому в табл. 1 включили цвета продуктов кристаллизации (т.е. прозрачный, мутный, полупрозрачный, непрозрачный или белый), чтобы они служили в качестве альтернативного индикатора кристалличности. По мере кристаллизации аморфного сложного полиэфира он превращается из прозрачного в мутный, полупрозрачный, непрозрачный и белый. В общем, непрозрачный ПЭН или сополимер должен обладать значительной кристалличностью для предотвращения слипания в бункерной сушилке.

В запуске 1 кристаллизацию проводили при 170 °С при атмосферном давлении (0 кПа абс.). Как и ожидалось, полимер значительно расширился с образованием пористой массы. При повышении давления кристаллизации (запуски 2, 3 и 4) степень расширения и слипания или спекания гранул снизилась. Когда давление кристаллизации повысили приблизительно до 170 кПа абс. или выше (сравните запуски с 5 по 8), не наблюдалось значительного расширения полимера и были получены кристаллизованные гранулы нормальной формы. Хотя в тех запусках, где давление кристаллизации составляло 170 кПа абс. или выше, слипание или агломерация гранул все еще присутствовали в некоторой степени, этого ожидали, поскольку во время запуска кристаллизации отсутствовало перемешивание. В промышленном процессе используемый кристаллизатор всегда обеспечивает соответствующее перемешивание или принудительное движение, которое предотвращает слипание гранул, пока гранулы значительно не расширятся во время кристаллизации. Это показывает, что в соответствии с процессом настоящего изобретения, при достаточно высоком давлении в кристаллизаторе необработанные гранулы ПЭН можно кристаллизовать без расширения или вздувания гранул.

Когда температуру кристаллизации повысили до 180 °С при давлении, фиксированном при 200 кПа абс. (запуски 9 и 10), получили хорошо кристаллизованные гранулы с более высокой плотностью (или кристалличностью) и нормальной формой. Когда температуру кристаллизации понизили



до 160°C при давлении, фиксированном при 200 кПа абс. (запуски 11 и 12), получили кристаллизованные гранулы с более низкой плотностью и нормальной формой. При понижении температуры кристаллизации до 150°C (запуск 13) спустя 30 мин после кристаллизации получили полупрозрачные гранулы нормальной формы. При дальнейшем понижении температуры кристаллизации до 140°C (запуск 14) гранулы оставались аморфными даже спустя 60 мин после кристаллизации. Эти наблюдения указывают на то, что скорость кристаллизации и достижимая степень кристаллизации ПЭН возрастают с повышением температуры.

В запусках с 15 по 21 полимер Б кристаллизовали на воздухе при различных давлениях. Можно видеть, что этот нафталатсодержащий сложный сополиэфир ведет себя так же, как и гомополимер ПЭН (полимер А) в аналогичных условиях. При температуре кристаллизации 170°C и давлении кристаллизации 140 кПа абс. (запуск 17) были получены хорошо кристаллизованные гранулы нормальной формы. Несмотря на то, что не наблюдалось видимого расширения гранул, плотность кристаллизованных гранул (1,315 г/см<sup>3</sup>) была ниже, чем плотность аморфного полимера (1,328 г/см<sup>3</sup>). Это свидетельствует о том, что при давлении кристаллизации 140 кПа абс. все еще происходит расширение в некоторой малой степени, хотя кажется, что форма кристаллизованных гранул нормальная. Поскольку форма кристаллизованных гранул кажется нормальной и во время кристаллизации не происходит чрезмерного слипания гранул, данные величины давления кристаллизации считают приемлемыми. Очевидно, что при повышении давления кристаллизации до 170 кПа абс. и более были получены хорошо кристаллизованные гранулы без расширения.

#### ПРИМЕР 2.

Каждый из форполимеров, кристаллизованных в запусках 5-12, высушили до содержания влаги 0,005%, не отметив при этом никакого расширения гранул. Кристаллизованный форполимер запуска 13 привел к незначительному слипанию вследствие недостаточной степени кристалличности. Это предсказывал полупрозрачный цвет, наблюдаемый у продукта кристаллизации. Сополимер, кристаллизованный в запусках 16-21, также можно перевести в твердое состояние тем же способом, что и гомополимер, но, разумеется, конечный продукт смолы будет содержать сополимер ПЭН/ПЭТ в соотношениях, использованных при получении расплавленного полимера.

#### ПРИМЕР 3.

Кристаллизованные и высушенные продукты, полученные при запусках 5-12, подвергают твердофазной обработке при температуре от 240 до 260°C под слоем газообразного азота, идущего противотоком, в течение промежутка времени вплоть до 20 ч. Побочные продукты реакции, образовавшиеся в твердофазном реакторе, увлекаются противотоком горячего газообразного азота. После осуществления этого установления в твердом состоянии гомополимер ПЭН

пригоден для использования в качестве пленок, шинного шнура или упаковочного материала.

В примерах 1, 2 и 3 показано, что аморфный гомополимер ПЭН и сополимеры можно кристаллизовать при положительном давлении без расширения или деформации гранул во время кристаллизации. Кроме этого, как только гранулы достаточно кристаллизованы, они не будут расширяться или деформироваться во время последующего высушивания (пример 2) и непрерывного процесса производства (пример 3). Минимальное положительное давление, необходимое для предотвращения расширения гранул во время кристаллизации, находится в прямой зависимости от количества содержащихся в форполимере летучих веществ (в частности, от содержания влаги) и от температуры размягчения (от 140 до 150°C для гомополимера ПЭН и ниже для сополимера ПЭН). Минимальное необходимое давление будет расти с повышением содержания летучих веществ и температурой размягчения полимера.

#### ПРИМЕР 4.

При запусках 2-26 в табл. 2 кристаллизацию проводили в присутствии ЭГ. В кристаллизатор поместили пять (5) г соответствующего полимера и 15 мл ЭГ. При запусках 25 и 26 кристаллизацию проводили в присутствии воды. В кристаллизатор поместили пять (5) г соответствующего полимера и 15 мл воды. Кристаллизатор погрузили в термостатированную баню с диэтиленгликолем (ДЭГ) и следили за температурой по желанию и как показано в табл. 2. Время, за которое температура полимера/воздуха достигла в пределах 1°C целевой температуры кристаллизации, рассматривалось как нулевое время. Кристаллизации дали возможность протекать в течение желаемого промежутка времени кристаллизации. Время нагрева до достижения температуры кристаллизации составляло около 8 мин. Кристаллизатор вынули из бани с ДЭГ и сразу же закалили в холодной воде для остановки кристаллизации. Резервуар открыли и провели пробу плотности кристаллизованного полимера на колонке для определения плотности и описали, как изложено в табл. 2. Кроме этого, в табл. 2 представлены условия кристаллизации и внешний вид гранул.

#### Формула изобретения:

1. Способ кристаллизации аморфного форполимера гомополимера полиэтиленнафталата или сополимера полиэтиленнафталата и полиэтилентерефталата, содержащего летучие компоненты, который включает в себя нагревание гранул или стружек упомянутого форполимера при температуре, находящейся в пределах от около 20°C выше температуры стеклования и приблизительно до 10°C ниже температуры плавления форполимера при перемешивании, и при давлении выше атмосферного, по крайней мере, равном давлению пара упомянутых летучих компонентов, содержащихся в упомянутом форполимере, для получения кристаллического форполимера.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что давление создают за счет газа, содержащего

воздух, азот или их комбинацию.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что давление создают за счет жидкости или смеси жидкостей.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что жидкость или смесь жидкостей представляет собой воду, этиленгликоль или их смесь.

5. Способ по п. 3, отличающийся тем, что жидкость или смесь жидкостей создает давление пара при температуре в интервале от около 20°C выше температуры стеклования и до 10 °C ниже температуры плавления форполимера, которого недостаточно для предотвращения расширения летучих компонентов внутри форполимера, а достаточное давление для предотвращения упомянутого расширения обеспечивают при введении газа.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что сополимер полиэтиленнафталата и полиэтилентерефталата содержит более 80%, предпочтительно, по крайней мере, 90% полиэтиленнафталата из расчета на мольные проценты повторяющихся звеньев.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что форполимер получают при полимеризации в расплаве этиленгликоля и 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты или ее сложного эфира.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что до кристаллизации форполимер нагревают при

температуре от 80 до 140°C для частичного удаления упомянутых летучих компонентов из форполимера.

5 9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что давление во время кристаллизации составляет, по крайней мере, 100, предпочтительно выше 140 кПа абс, причем упомянутое давление измеряют при температуре от 20°C выше температуры стеклования и до 10 °C ниже температуры плавления форполимера.

10 10. Способ получения высокомолекулярного гомополимера полиэтиленнафталата или сополимера полиэтиленнафталата и полиэтилентерефталата с 15 характеристической вязкостью, составляющей, по крайней мере, 0,5 дл/г, который включает кристаллизацию аморфного форполимера гомополимера или сополимера, осуществляемую способом по пп.1-9, с 20 последующей полимеризацией кристаллического форполимера в условиях перевода в твердое состояние при температуре от 50 до 1°C ниже температуры слипания форполимера в течение промежутка времени, достаточного для получения 25 высокомолекулярного гомополимера или сополимера.

Приоритет по пунктам:

30.10.1996 пп.1, 2, 6, 7, 8, 10;

02.04.1997 по пп.3, 4, 5, 9.

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Условия и результаты кристаллизации

Запуск №	Полимер	Среда	Темп. град. С	Давление кПа абс.	Время мин.	Плотность г/см <sup>3</sup>	Цвет	Внешний вид гранул
1	A	воздух	170	0	5	<1	белый	полимер очень расширился и образовал пористую массу
2	A	воздух	170	70	5	<1	белый	вздутые, похожие на жемчуг гранулы
3	A	воздух	170	100	5	>1, <1,1	белый	вздутые гранулы
4	A	воздух	170	140	5	1,257	белый	слегка деформированные гранулы
5	A	воздух	170	170	5	1,347	белый	нормальный
6	A	воздух	170	200	5	1,347	белый	нормальный
7	A	воздух	170	200	3	1,347	белый	нормальный
8	A	воздух	170	200	10	1,348	белый	нормальный
9	A	воздух	180	200	1	1,348	белый	нормальный
10	A	воздух	180	200	5	1,348	белый	нормальный
11	A	воздух	160	200	5	1,333	непрозрачный	нормальный
12	A	воздух	160	200	10	1,342	белый	нормальный
13	A	воздух	150	200	30	1,328	полупрозрачный	нормальный
14	A	воздух	140	200	60	1,327	прозрачный	аморфный, форма нормальная
15	B	воздух	170	0		<1	белый	гранулы очень расширились и образовали пористую массу
16	B	воздух	170	100	5	1,217	белый	слегка расширенные и деформированные
17	B	воздух	170	140	5	1,315	белый	нормальный
18	B	воздух	170	170	5	1,347	белый	нормальный
19	B	воздух	170	170	3	1,344	белый	нормальный
20	B	воздух	170	200	5	1,344	белый	нормальный
21	B	воздух	170	170	10	1,347	белый	нормальный

Таблица 2

Условия и результаты кристаллизации

Запуск №	Полимер	Среда	Темп. град. С	Давление кПа абс.	Время мин.	Плотность г/см <sup>3</sup>	Цвет	Внешний вид гранул
22	A	ЭГ	170	0	5	<1	белый	полимер очень расширился и вздулся
23	A	ЭГ	170	200	5	1,348	белый	нормальный
24	B	ЭГ	170	170	5	1,347	белый	нормальный
25	A	вода	160	500	5	1,343	белый	нормальный
26	A	вода	170	700	5	1,347	белый	нормальный